

PCTAUS 05/05751

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 29 MAR 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月27日
Date of Application:

出願番号 特願2004-054048
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-054048]

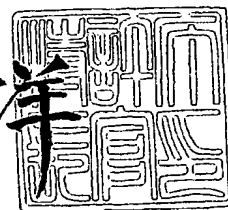
出願人 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-311658

【書類名】 特許願
【整理番号】 1034753
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B29B 9/12
C08L 63/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友スリーエム株式会社内
【氏名】 北野 修一
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友スリーエム株式会社内
【氏名】 養 泰弘
【特許出願人】
【識別番号】 599056437
【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
【識別番号】 100111903
【弁理士】
【氏名又は名称】 永坂 友康
【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0318961

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

熱硬化可能なエポキシ含有材料、熱可塑性成分及び前記エポキシ含有材料の硬化剤を含む、熱硬化性成形材料用ペレットであって、第一の熱硬化性成分を含む芯と、その芯の周囲に配置された第二の熱硬化性成分を含む鞘からなる多層構造である、熱硬化性成形材料用ペレット。

【請求項 2】

前記エポキシ含有材料及び前記熱可塑性成分は第一の熱硬化性成分中に含まれ、前記硬化剤及び前記熱可塑性成分は第二の熱硬化性成分中に含まれる、請求項 1 記載の熱硬化性成形材料用ペレット。

【請求項 3】

前記熱可塑性成分及び前記硬化剤は第一の熱硬化性成分中に含まれ、前記熱可塑性成分及び前記硬化促進剤は第二の熱硬化性成分中に含まれており、そしてエポキシ含有材料は第一の熱硬化性成分又は第二の熱硬化性成分のいずれか、或いは、その両方に含まれている、請求項 1 記載の熱硬化性成形材料用ペレット。

【請求項 4】

前記硬化剤はジシアンジアミド、有機酸ヒドラジド、酸又は酸無水物であり、前記硬化促進剤はイミダゾール類又は第三級アミン化合物である、請求項 3 記載の熱硬化性成形材料用ペレット。

【請求項 5】

前記エポキシ含有材料はエポキシ化された熱可塑性樹脂を含み、熱可塑性成分を兼ねている、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の熱硬化性成形材料用ペレット。

【請求項 6】

前記エポキシ化された熱可塑性樹脂はエチレン-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体を含む、請求項 5 記載の熱硬化性成形材料用ペレット。

【書類名】明細書

【発明の名称】多層構造を有する熱硬化性成形材料用ペレット

【技術分野】

【0001】

本発明は多層構造を有する熱硬化性成形材料用ペレットに関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂成形用材料として、一般に、小さな錠剤状のペレットが用いられる。ペレットは、予め混合調製された樹脂原料を加熱溶融させてストランド状に押出成形し、得られた樹脂ストランドを切断することで製造される。このようなペレットを用いることで、成形のたびに原料の配合調製を行なう面倒がなくなり、そして安定した樹脂性能を得ることが可能になる。結果として、成形装置への原料供給作業などの取り扱いが容易になり、成形品の品質も安定するなどの利点がある。

【0003】

熱硬化性接着剤組成物、シーラーなどの製造においてもペレットを使用することがある。ペレットの製造において、原料の混練は熱硬化性材料の硬化反応温度よりも低い温度で行われる。しかし、硬化反応に関与するすべての原材料を配合し、ペレット化すると、たとえ、熱硬化反応温度以下の温度で調製してもペレット内で熱硬化反応が進行するおそれがあり、ペレット製品加工後の貯蔵安定性が懸念される。さらに悪い場合には、最終の成形品形状に加工する前に不良ペレットになることもある。これを防止するために、ペレットを冷蔵庫に保管することもできるが、管理上の負荷がかかることは否めない。

【0004】

このような問題を解決しようとする技術として、第一の硬化性材料成分を含む第一のペレットと、第二の硬化性材料成分を含む第二ペレットとを作製し、ペレット間で硬化成分同士を分離する方法がある。これらの2種類のペレットは成形前にタンブラーミキサーなどで混合し、その後、押出成形機に供給される。しかし、単軸のスクリーを有し、そのスクリー形状が樹脂を送るだけの機能しか有しない押出機のように、押出成形機の混練能力が低い場合には、2種類のペレットは十分に混合せずに、濃度分布がある成形品となることがあり、最終製品に重大な欠陥を生じる可能性がある。また、2種類といえども、成形前に原料ペレットを混合する必要がある、手間がかかる。

【0005】

一方、ペレットの製造の技術に関しては、例えば、特許文献1には多層構造のペレットが開示されており、そして特許文献2には多層構造のペレットの製造方法が開示されている。これらの文献に開示されたペレットは芯構造として粘着性に富む材料を用い、さや層として不粘着性材料を用いた芯-さや構造ペレットとすることで粘着性材料のブロッキングを防止しようとするものである。

【0006】

【特許文献1】特開平7-171828号公報

【特許文献2】特開2001-198918号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、ペレット内での硬化を抑制してペレットの貯蔵安定性を高めるとともに、低い混練能力の成形機であっても容易に均質に混合されうる成形材料用ペレットを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、その1つの態様によると、熱硬化可能なエポキシ含有材料、熱可塑性成分及び前記エポキシ含有材料の硬化剤を含む、熱硬化性成形材料用ペレットであって、第一の熱硬化性成分を含む芯と、その芯の周囲に配置された第二の熱硬化性成分を含む鞘からな

る多層構造である、熱硬化性成形材料用ペレットが提供される。

【発明の効果】

【0009】

ペレットにおいて、熱硬化性成分を第一の硬化性成分と第二の硬化性成分とに分離させることで、ペレットの成形材料としての使用前の貯蔵時に意図せずに硬化することを防止することができる。また、これらの硬化性成分を1つのペレットの芯と鞘の多層構造とすることで、比較的混練能力の低い成形機を用いた場合にも容易に均一に混合される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下において、本発明を好適な実施形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は記載された特定の実施形態に限定されるものではない。

エポキシ含有材料

エポキシ含有材料は、加熱時に硬化可能な成分であり、成形材料に熱硬化性を付与する。有用なエポキシ含有材料は、開環反応により重合可能なオキシラン環を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂である。かかる材料は、広義にはエポキシドと呼ばれ、単分子及び高分子のエポキシドを含んでおり、脂肪族、脂環式又は芳香族となりうる。このような材料は、平均して、1分子につき2個のエポキシ基、好適には2個以上のエポキシ基を一般に有する。また、かかる材料は特にポリエポキシドと呼ばれ、エポキシの官能性が2.0よりわずかに小さい、例えば1.8のエポキシ含有材料をも包含するものとする。1分子あたりのエポキシ基の平均の数は、エポキシ含有材料中のエポキシ基の数をエポキシ分子の合計で除して得られる値として定義される。高分子のエポキシドは、エポキシ基を末端に有する線状の高分子（例えばポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）、骨格のオキシランのユニットを有する高分子（例えばポリブタジエンポリエポキシド）を含んでいる。エポキシ含有材料の分子量は約58～100,000まで変化してもよい。また、様々なエポキシ含有材料の混合物を使用することもできる。

【0011】

有用なエポキシ含有材料には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサノールカルボン酸エステル、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサノールカルボン酸エステル、及びビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジピン酸エステルで代表されるエポキシシクロヘキサノールカルボン酸エステルのようなシクロヘキセンオキシドの基が含まれる。

【0012】

また、特に有用なエポキシ含有材料は、多価フェノールをエピクロロヒドリンのようなクロロヒドリンと過剰に反応させることにより得られる多価フェノールのグリシジルエーテル（例えば2,2-ビス-(2,3-エポキシプロポキシフェノール)プロパンのジグリシジルエーテル）のようなジグリシジルエーテルの単量体である。

【0013】

多くのエポキシ含有材料が市販されており、本発明の実施に使用することができる。例えば、使用可能なエポキシ含有材料は、ジャパン・エポキシ(株)から、Epikote 1001、Epikote 1002、Epikote 1003、Epikote 1004、Epikote 828 又はEpikote 154 という製品名で市販されている。

【0014】

また、エポキシ含有材料は、熱可塑性樹脂をエポキシ化したものであることもできる。このような場合には、エポキシ含有材料は熱可塑性成分の役割も有することになり、熱硬化前の成形用材料の溶融加工を可能にする。このようなエポキシ化熱可塑性樹脂の典型的な一例は、エポキシ化エチレン系熱可塑性樹脂である。エポキシ化エチレン系熱可塑性樹脂としては、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体が好ましい。このエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体は、ポリエチレンをエポキシ化したものであって、通常は、エチレンとグリシジル(メタ)アクリレートの共重合により得られる。

。さらに、エポキシ化熱可塑性樹脂として、エポキシ化スチレン系熱可塑性樹脂なども使用可能である。

【0015】

エポキシ樹脂エポキシ含有材料には、前述したエポキシ化熱可塑性樹脂のほか、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂のような液状又は固体状のエポキシ樹脂も使用可能である。

【0016】

熱可塑性成分

本発明のペレットには、熱硬化温度よりも低い温度において熔融成形し、そしてペレット化を行なうことができるように熱可塑性成分を含む。熱可塑性成分として有用である代表的な熱可塑性樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体(エポキシ含有材料でもある)、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。熱可塑性成分は成形品製造における熱硬化性成分の硬化温度よりも低い温度で熔融/混練を行なうことができる樹脂であることが好ましく、より好ましくは、エポキシ含有熱硬化性材料の硬化温度よりも20℃以上低い温度で熔融/混練を行なうことができる。例えば、エポキシ含有材料の硬化温度が140℃である場合には、140℃以下の温度、好ましくは120℃以下の温度で熔融/混練可能な熱可塑性樹脂が選択される。もし、エポキシ含有熱硬化性材料の硬化温度よりも高い温度でなければ熔融/混練できない熱可塑性樹脂を用いた場合には、熱硬化を伴わずに熱硬化性のペレットを製造することができない。さらに、多層ペレットから成形品を製造するときに、硬化温度よりも高い成形温度が要求され、成形機内で熱硬化反応が進行してしまう。

【0017】

熱可塑性成分は、特に限定されないが、一般に、エポキシ含有材料100重量部に対して、50~400重量部の量で用いられる。熱可塑性成分の量が少なすぎると、硬化後の成形物は脆くなる傾向があり、一方、多量でありすぎると、熱架橋による硬化が不十分になることがある。

【0018】

エポキシ含有材料の硬化剤

硬化剤は、加熱時にエポキシ基を反応させて硬化物を得ることができるかぎり限定されない。したがって、硬化剤は、例えばジシアンジアミドのようなアミン化合物、分子内にカルボキシル基(酸無水物も含む)をもった化合物、ルイス酸もしくはブレンステッド酸の塩、イミダゾール類、有機酸ジヒドラジド、尿素誘導体などの第三級アミン化合物を挙げることができる。また、上記の硬化剤のうち、イミダゾール類又は第三級アミン化合物は、通常、単独では使用されず、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、酸又は酸無水物などの硬化剤との組み合わせで、硬化促進剤として機能を発現する。有機酸ジヒドラジドとしては、アジピン酸ジヒドラジドが代表的である。酸及び酸無水物としては、高酸化ロジン、無水フタル酸、無水トリメリット酸が代表的である。ルイス酸もしくはブレンステッド酸の塩としては、三フッ化ホウ素ピペリジンが代表的である。イミダゾール類としては、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-5-トリアジン-イソシアヌレート、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシエチルイミダゾール及びニッケルイミダゾールフタレートが代表的である。尿素誘導体などの第三級アミン化合物としては、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、p-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素が代表的である。

【0019】

硬化剤の量はエポキシ含有材料を硬化させることができるかぎり特に限定されず、一般的に使用される量でよい。

【0020】

任意の添加剤

本発明の熱硬化性成形用ベレットは、上記の成分の他、必要に応じて、充填材、着色剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、可塑剤、軟化材、滑材、カップリング剤などの添加剤を含むことができる。

【0021】

本発明の多層構造ベレット（マスターバッチ）に用いることができるエポキシ含有熱硬化性材料は、例えば、特表平9-505335号公報、特開2000-192013号公報、特開2002-121351号公報などに記載されている。

【0022】

第一の硬化性成分及び第二の硬化性成分への材料の分離

本発明の熱硬化性成形材料ベレットは、第一の熱硬化性成分を含む芯と、その芯の周囲に配置された第二の熱硬化性成分を含む鞘からなる多層構造である。ここで、熱硬化可能なエポキシ含有材料、熱可塑性成分、エポキシ含有材料の硬化剤及び場合により存在する硬化促進剤は貯蔵時に硬化が進行しないように分離されるかぎり、各要素をどちらの硬化性成分中に含有させてもよい。

【0023】

例えば、第一の例として、エポキシ含有材料を第一の硬化性成分中に含有させ、硬化剤を第二の硬化性成分中に含有させることができる。この例において、第一の硬化性成分中には、エポキシ含有材料及び熱可塑性成分が含まれて、熔融成形可能なものとすることができる。第二の硬化性成分中には、硬化剤、存在するならば硬化促進剤、及び熱可塑性成分が含まれてよい。このような組み合わせであれば、ベレットの熔融／混練前には硬化反応が進行せず、貯蔵安定性が高まる。

【0024】

第二の例として、エポキシ含有材料の熱硬化に硬化剤と硬化促進剤との組み合わせを用いる場合には、硬化剤を第一の硬化性成分中に含有させ、硬化促進剤を第二の硬化性成分中に含有させることができる。より具体的には、第一の硬化性成分中には、エポキシ含有材料、熱可塑性成分及び硬化剤が含まれ、第二の硬化性成分中には、エポキシ含有材料、熱可塑性成分及び硬化促進剤が含まれる。

【0025】

多層ベレットの製造

多層ベレットの製造方法自体は公知であり、例えば、特開2001-198918号公報に開示されるような多層ベレット製造方法及び装置を用いることで本発明の多層構造のベレットを製造することができる。図1は多層ベレットの製造装置の略図と、製造された多層ストランド（ベレットへの切断前の状態）あるいは多層ベレットの断面構造を表している。図1(a)に示すように、ダイ装置3に対して、芯材料用の押出機1と鞘材料用の押出機2とが互いに直交する方向から接続されている。芯材押出機1では、芯材料となる樹脂原料が供給され加熱熔融される。鞘材料用押出機2では、鞘材料となる樹脂原料が供給され加熱熔融される。加熱熔融した材料は、ダイ装置3に供給される。

【0026】

ダイ装置3からは、複数本の多層ストランドSが互いに平行で円筒面を構成するようにして押出成形される。図1(b)に示すように、多層ストランドSの断面形状は、中心に芯材料aが配置され、その外周を比較的薄い厚みで鞘材料bが被覆している。押出成形された多層ストランドSは、冷却槽4に送られて冷却固化する。冷却槽4から出た多層ストランドSは、水切り装置5を経てベレタイザ6に送られる。ベレタイザ6では、多層ストランドSが細かく切断されて、多層ベレットPが得られる。多層ベレットPの断面構造も、図1(b)に示すように、芯材料aと鞘材料bとの芯鞘構造になっている。

【0027】

図2及び図3に示すように、ダイ装置3は、概略円筒状の本体10を有している。図3に詳しく示すように、本体10の円筒周面には、互いに直交する位置に、芯材供給筒21と鞘材供給筒41とが設けられている。芯材供給筒21の端面が芯材供給口20となり、

鞘材供給筒 41 の端面が鞘材供給口 40 となる。芯材供給口 20 は芯材押出機 1 に接続され、鞘材供給口 40 は鞘材押出機 2 に接続される。

【0028】

本体 10 の先端面には、円周に沿って複数個所に押出口 12 が配置されている。図の場合、等間隔で 6 個所に押出口 12 を有する。押出口 12 で構成する円周の中心を円周を含む面と直交する方向に延ばした線が中心軸 C を表す。図 2 に示すように、芯材供給口 20 から各押出口 12 に至る芯材供給路 22、24、26 と、鞘材供給口 40 (図 3 参照) から各押出口 12 に至る鞘材供給路 42、44、46 が設けられている。芯材供給路は、芯材供給口 20 から本体 10 の中央の中心軸 C に向かって延び、そのあと中心軸 C に沿って前方の押出口 12 側に延びる比較的太い主供給路 22 と、主供給路 22 につづいて、主供給路 22 よりも細く、放射方向を少し斜め前方に円錐面に沿って延びる複数本の放射方向供給路 24 と、放射方向供給路 24 につづいて、中心軸 C と平行に前方に延び、押出口 12 に至る平行供給路 26 とで構成される。

【0029】

平行供給路 26 は、本体 10 内に着脱自在に埋め込まれた筒状の芯用ノズル 14 の中央を通過し、押出口 12 に向かって延びている。芯用ノズル 14 の先端は、テーパ状に細くなっていて、本体 10 の前面に配置された押出盤 50 のホルダー孔 52 の内部に配置されている。押出盤 50 には、各押出成形部毎にホルダー孔 52 が設けられており、ホルダー孔 52 の先端が押出口 12 になっている。鞘材供給路は、鞘材供給口 40 から本体 10 の中央の中心軸 C に向かって延び、そのあと中心軸 C に沿って前方の押出口 12 側に延びる比較的太い主供給路 42 と、主供給路 42 につづいて、主供給路 42 よりも細く、放射方向を少し斜め前方に向かって延びる放射方向供給路 44 と、放射方向供給路 44 につづいて、中心軸 C と平行に前方に延び、押出口 12 に至る平行供給路 46 とで構成される。

【0030】

鞘材料の主供給路 42 は、芯材料の主供給路 22 よりも押出口 12 に近い前方側に配置されている。鞘材料の放射方向供給路 44 は、芯用ノズル 14 の内周までつづいている。鞘材料の平行供給路 46 は、芯用ノズル 14 の外周とホルダー孔 52 との隙間を延びて押出口 12 に至っている。芯用ノズル 14 の先端外径とホルダー孔 52 との隙間で、鞘材料 b の厚みが変わり、芯材料 a と鞘材料 b との厚みの割合が決まる。芯用ノズル 14 の位置を中心軸 C と平行な前後方向に調整することで、鞘材料 b の厚みを調節することができる。

【0031】

各押出機 1、2 からダイ装置 3 に供給された熔融状態の芯材料 a および鞘材料 b は、芯材供給路 20 ~ 26 および鞘材供給路 40 ~ 46 を流れる。押出口 12 では、中心を芯材料 a が流れ外周を鞘材料 b が流れることで、いわゆる芯鞘構造の多層ストランド S が成形される。芯材供給路 20 ~ 26 では、主供給路 22 から中心軸 C の位置に送られた芯材料 a が、中心軸 C から均等に各放射方向供給路 24 へと分配される。鞘材供給路 40 ~ 46 でも、主供給路 42 から中心軸 C の位置に送られた鞘材料 b が、中心軸 C から均等に各放射方向供給路 44 へと分配される。

【0032】

図 4 に示すように、芯材料 a および鞘材料 b の何れも、放射方向供給路 24、44 によって均等に分配された状態で平行供給路 26、46 に送られるので、複数個所の押出成形部で、芯材料 a と鞘材料 b の供給量に差が出来たり、多層ストランド S における芯材料 a と鞘材料 b の厚みの比率に変動が生じたりすることが防げる。押出盤 50 のところでは、芯用ノズル 14 の内外周の平行供給路 26、46 を流れてきた芯材料 a および鞘材料 b が、芯用ノズル 14 の先端で合流し、ホルダー孔 52 から押出口 12 で外径を調整されて、芯材料 a に対して鞘材料 b が一定の厚み割合で被覆した多層ストランド S が成形される。

【0033】

ダイ装置 3 で押出成形された多層ストランド S は、押出口 12 の配置構造にしたがって

、6本の多層ストランドSが円筒を形づくるようにして送り出されてくる。図1に示すように、複数本の多層ストランドSは平行状態のままで冷却槽4に入り、水中に浸漬された状態で走行しながら冷却される。冷却槽4を出た多層ストランドSは、水切り装置5で表面に付着した水分を除去されたあと、ペレタイザ6で切断されて多層ペレットPになる。

【0034】

成形品の製造

以上のとおりに製造される本発明の多層ペレットは硬化性成分を分離しているので、貯蔵の間に硬化反応が進行してしまうことがない。また、ペレット内で芯-鞘構造でもって硬化性成分を分離しているので、これを用いて成形品を製造する場合に、比較的混練性能の低い成形機を用いたとしても十分均質に成分が混合され、成形品の品質に問題を生じることがない。このように、成形品は、一般的な成形機、特に、混練性能の低い1軸押出成形機の供給材料として使用されることができる。押出成形機のホッパーに供給されたペレットは熱硬化温度よりも低い温度で熔融成形されて未硬化の成形品を得ることができる。また、成形機内でさらに熱硬化温度よりも高い温度にまで加熱されて、硬化された成形品を得ることもできる。

成形品の製造には上記のような押出成形の他、射出成形などの他の成形方法を用いることもできる。

【実施例】

【0035】

本発明の芯-鞘二層構造を有するペレット（マスターバッチ）を上記のような構成の多層ペレット製造装置（住化カラー（株）社製）を用いて製造した。芯材と鞘材の成分組成は以下のとおりである。

【0036】

【表1】

表1: 実施例1の成分組成		芯材	
エポキシ含有材料、熱可塑性成分	CG5001 (エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体)	50重量部	
	Epikote1001 (固形エポキシ樹脂)	10重量部	
	KE604 (高酸化ロジン)	10重量部	
	WhitonSB (炭酸カルシウム)	20重量部	
	HBE100 (液状エポキシ樹脂)	10重量部	
硬化剤			
充填材			
エポキシ含有材料			
さや層			
エポキシ含有材料、熱可塑性成分	CG5001 (エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体)	10重量部	
	2MA-OK (イミダゾール化合物)	1重量部	
	カラペレット (青)	0.1重量部	
硬化促進剤			
着色剤			

表中、CG5001は18質量%グリシジルメタクリレートを含むエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (商品名CG5001、住友化学工業製) であり、

Epikote 1001は約450のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂 (商品名エピコート1001、ジャパン・エポキシ製) であり、

KE604は240mg KOH/g の酸価を有するカルボキシ基含有ロジン (商品名KE604、荒川化学製) であり、

Whiton SBは炭酸カルシウム (充填剤、商品名ホワイトンSB、白石カルシウム製) であり、

HBE100は約215のエポキシ当量を有する水素化ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル (商品名HBE100、新日本理化 (株) 製) であり、

2MA-OKはイミダゾール系誘導体 (硬化促進剤、商品名2MA-OK、四国化成製) であり、

カラペレットは低密度ポリエチレンをベースとした青色ペレット (商品名PEX3160、東京インキ (株) 製) である。

【0037】

この例は、芯材としてエポキシ含有材料と、熱可塑性成分と、硬化剤と、充填材とを含み、鞘材としてエポキシ含有材料と、硬化促進剤と、着色剤とを含むようになっており、硬化剤と硬化促進剤とを分離するものである。なお、鞘材側には着色剤を添加して、成分を明確に分けている。得られたペレットは直径3mm、長さ5mmであり、30ピースのペレットの重量平均は0.679gであった。

【0038】

比較例1

2MA-OK (硬化促進剤) を鞘材側でなく、芯材側に入れたことを除いて、実施例1と全く同様に芯-鞘構造を有するペレットを作製した。このため、エポキシ含有材料と、硬化剤と硬化促進剤は芯材側に導入されている。成分組成を下記の表2に示す。

【0039】

【表2】

表2: 比較例1の成分組成

芯側		50重量部
エポキシ含有材料、熱可塑性成分	CG5001 (エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体)	10重量部
エポキシ含有材料	Epikote1001 (固形エポキシ樹脂)	10重量部
硬化剤	KE604 (高酸化ロジン)	20重量部
充填材	WhitonSB (炭酸カルシウム)	10重量部
エポキシ含有材料	HBE-100 (液状エポキシ樹脂)	1重量部
硬化促進剤	2MA-OK (イミダゾール化合物)	

さや層		10重量部
エポキシ含有材料、熱可塑性成分	CG5001 (エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体)	0.1重量部
着色剤	カラーペレット (青)	

【0040】

比較例 2

実施例 1 における芯材からなる第一ペレット (単層)、及び、実施例 1 における鞘材からなる第二ペレット (単層) をそれぞれ、別個にパイロット押出機で製造した。得られたペレットは実施例 1 におけるペレットと同一の形状及び寸法であった。

【0041】

1. ペレットの評価

1. 1-混練性の評価

実施例 1 の多層ペレットと比較例 2 のペレットとの混練性を比較する試験を行った。実施例 1 の多層ペレットを、ブラベンダーミキサーに付随している 1 軸押出機であって混練能力が低く、材料送り機能のみを有する 1 軸押出機を用いて押出成形を行なった。なお、1 軸押出機の構成は L/D (長さ/直径比) = 20、直径 = 20 cm であった。得られた押出品は均一な薄い青色であり、良好に混練がなされたことが確認された。

一方、比較例 2 の第一ペレット及び第二ペレットを 100 : 11.1 の重量比 (90 : 10 wt % 比) でタンブラーミキサーで 10 分間混合した。その後、実施例 1 のペレットと同様に押出品を製造した。得られた押出品は青色がまだら模様に含まれるもので、十分な混練がなされなかったことを示した。

【0042】

1. 2-メルトフローレート (MFR)

熱硬化温度より低い温度で貯蔵したときの硬化の進行の目安となるメルトフローで実施例 1 のペレットと比較例 1 のペレットを評価した。なお、メルトフロー測定は JIS K 7210 に準じて行い、試験温度を 100℃、荷重を 5 kg とした。測定はペレット製造直後 (初期) と、室温放置 (2 週間及び 1 ケ月) と 40℃での促進老化 (2 週間及び 1 ケ月) 後に測定した。結果を下記の表 3 に示す。

【0043】

【表 3】

	実施例 1		比較例 1	
	MFR (g/10min)	保持率 (%)	MFR (g/10min)	保持率 (%)
初期	156	-	122.3	-
室温 2 週間	154.1	98.8%	112.2	91.7%
1 ケ月	144.4	92.6%	92.4	75.6%
40℃ 2 週間	88.6	56.8%	35.3	28.9%
1 ケ月	44.5	28.5%	5.3	4.3%

【0044】

実施例 1 のペレットは全ての場合において比較例 1 のペレットよりも高い MFR を示した。特に、実施例 1 のペレットは室温での 1 ケ月の貯蔵後にも 100 (g/10min) を有意に超える高い MFR を示すが、比較例 1 のペレットは 100 (g/10min) 未満になってしまう。上記の結果から、硬化剤と硬化促進剤とを分離した本発明の多層ペレットは硬化温度以下での熱硬化が進行せず、貯蔵安定性が高いことが判る。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図 1】多層ペレットの製造装置の略図と、多層ストランドあるいは多層ペレットの断面図を示す。

【図 2】ダイ装置の断面図を示す。

【図 3】 ダイ装置の正面図を示す。

【図 4】 ペレット製造用原料の流れを示す模式図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 6 】

1, 2...押出機

3...ダイ装置

4...冷却槽

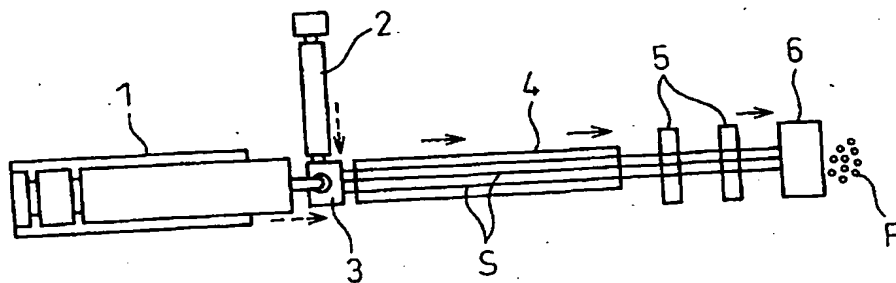
5...水切り装置

6...ペレタイザ

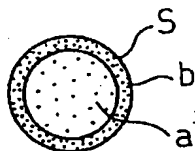
【書類名】 図面
【図1】

図1

(a)

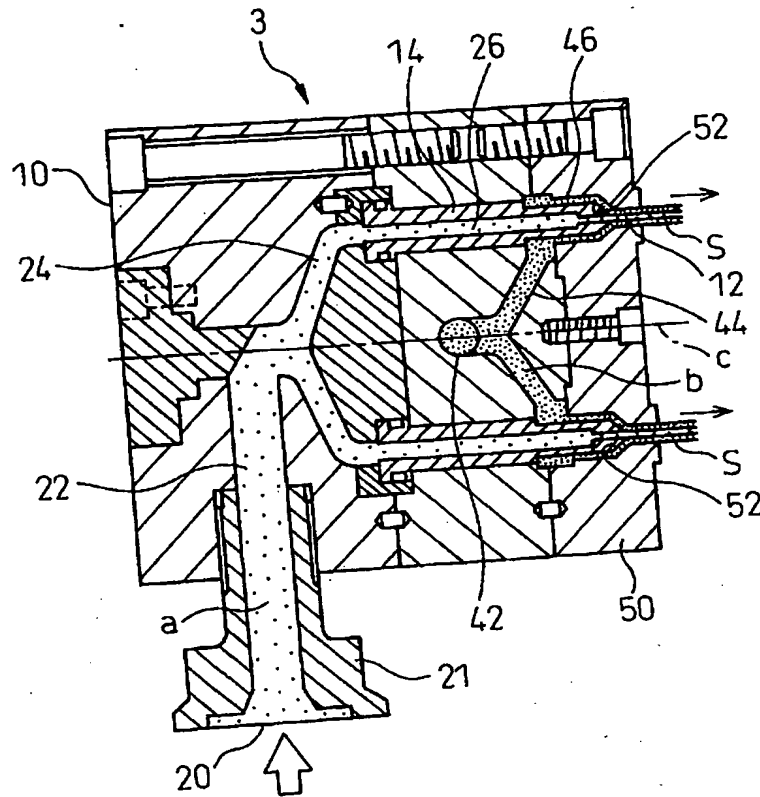


(b)



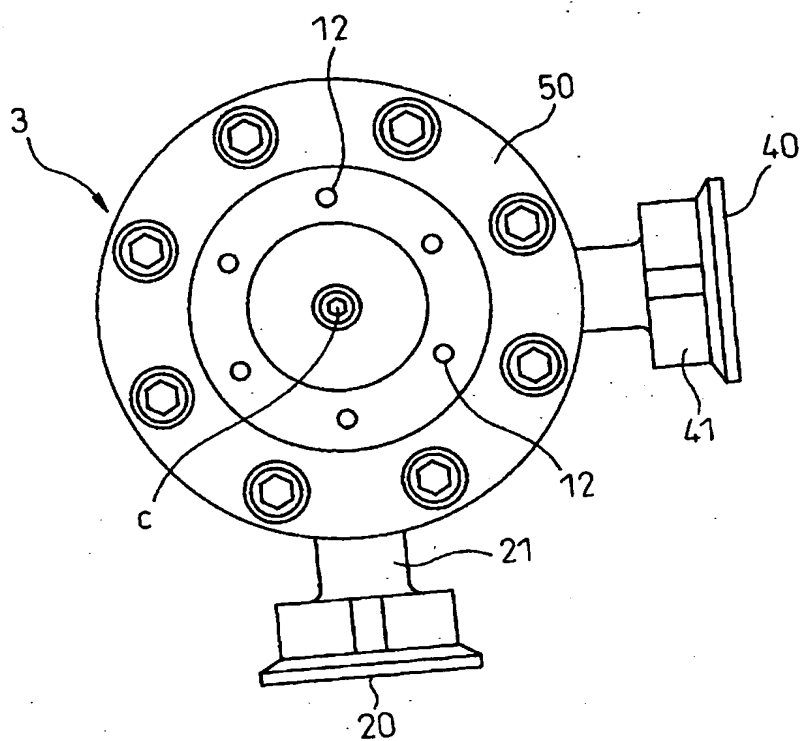
【図2】

図2



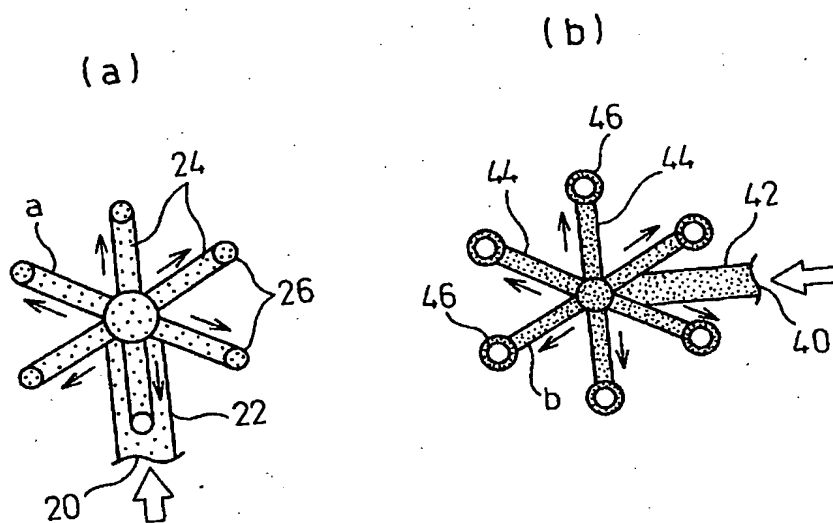
【図3】

図3



【図4】

図4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ペレット内での硬化を抑制してペレットの貯蔵安定性を高めるとともに、低い混練能力の成形機であっても容易に均質に混合されうる成形材料用ペレットを提供する。

【解決手段】 熱硬化可能なエポキシ含有材料、熱可塑性成分及び前記エポキシ含有材料の硬化剤を含む、熱硬化性成形材料用ペレットであって、第一の熱硬化性成分を含む芯と、その芯の周囲に配置された第二の熱硬化性成分を含む鞘からなる多層構造である、熱硬化性成形材料用ペレット。

【選択図】 なし

特願2004-054048

出願人履歴情報

識別番号

[599056437]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1999年 4月22日
新規登録
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント
ポール, スリーエム センター
スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー